



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1693134A1**

(51) **С 30 В 15/00, 29/30**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГКНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1

- (21) 4764621/26
(22) 20.04.89
(46) 23.11.91. Бюл. № 43
(71) Институт полупроводников АН УССР
(72) И.Н.Гейфман и Б.К.Круликовский
(53) 621.315.592(088.8)
(56) Van der Klirk I.I., Rytz D. Growth of $K_{1-x}Li_xTaO_3$ crystals by a slow-cooling method. - J.Cryst.Growth, 1982, 56, p. 673-676.
(54) МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ТАНТАЛАТА КАЛИЯ-ЛИТИЯ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ
(57) Изобретение относится к химическому синтезу монокристаллов на основе тантала-калия-лития и может быть использовано

2

в оптических затворах и модуляторах, а также в СВЧ-резонаторах. Обеспечивает расширение температурного диапазона двулучепреломления при снижении диэлектрических потерь $tg \delta$ и низком температурном коэффициенте диэлектрической проницаемости TK_ϵ . Материал имеет тетрагональную структуру и формулу $K_{0,5-0,73}Li_{0,27-0,5}TaO_3$. Кристаллы выращивают из расплава шихты, содержащей исходные компоненты, при его охлаждении и вытягивании на вращающуюся затравку. Шихта имеет следующий состав, мас. %: K_2CO_3 18,0-22,8; Li_2CO_3 4,5-6,9; Ta_2O_5 72,3-75,5. Монокристалл имеет $TK_\epsilon \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$, $tg \delta < 10^{-3}$ при $T=300$ К. 2 с.п.ф-лы, 3 ил.

Изобретение относится к области химического синтеза монокристаллов на основе тантала-калия-лития и может быть использовано в оптических затворах и модуляторах, а также в СВЧ-резонаторах.

Цель изобретения - расширение температурного диапазона двулучепреломления при снижении диэлектрических потерь и низком температурном коэффициенте диэлектрической проницаемости.

На фиг. 1-3 приведены дифрактограммы составов $K_{0,75}Li_{0,25}TaO_3$, $K_{0,3}Li_{0,7}TaO_3$ и стехиометрического $K_{0,5}Li_{0,5}TaO_3$ соответственно.

На фиг. 1 и 2 видны дополнительные рефлексы, соответствующие выпадению другой фазы.

Пример. Для получения монокристалла берут шихту, содержащую, мас. %: карбонат калия K_2CO_3 20,4; карбонат лития Li_2CO_3 5,7;

пятиокись тантала Ta_2O_5 73,9, тщательно перемешивают и заключают в платиновый тигель. Расплавляют шихту и путем снижения температуры выращивают кристалл на затравку, вращающуюся со скоростью 10 об./мин. Стехиометрический состав содержания в монокристалле следующий, мас. %:

Калий К	9,2
Литий Li	1,1
Тантал Ta	70,9
Кислород O	18,8

Полученный монокристалл предназначен для использования в качестве электрооптического модулятора. Он содержит все известные компоненты, но их концентрации отличаются, особенно существенно отличаются концентрации калия и лития. Возможно значительное отклонение содержания карбонатов калия и лития в шихте. Однако

(19) **SU** (11) **1693134 A1**

3

1693134

4

эти отклонения связанные, т.е. при уменьшении содержания карбоната калия следует увеличить долю карбоната лития и наоборот.

При выходе за указанные интервалы рост монокристаллов невозможен. Доказательством являются рентгеноструктурные исследования, показывающие, что при выходе за эти границы выпадает вторая фаза.

Изучение дифрактограмм показывает, что симметрия нового соединения тетрагональная. За счет тетрагональной симметрии появляется анизотропия таких физических свойств, как диэлектрическая проницаемость, возникает двулучепреломление (вследствие анизотропии оптических свойств). Новое соединение образовалось потому, что именно при такой его структуре энергия связи атомов минимальна. Структура же монокристалла-аналога – кубическая во всем интервале температур, а симметрия монокристалла-прототипа – кубическая при температуре по крайней мере выше температуры перехода ($T > T_c = 116\text{K}$). Поэтому при обычных температурах (комнатные температуры) из-за высокой симметрии невозможно получить двулучепреломление.

Диэлектрические потери снижаются по сравнению с монокристаллом-прототипом потому, что полученный монокристалл является химическим соединением, в то время как монокристалл-прототип является твердым раствором, в котором ионы лития находятся в нецентральных положениях и их движение между эквивалентными положениями приводит к дополнительным потерям (диэлектрическим). Ионы полученного соединения имеют устойчивые положения.

Устойчивость ионов в своих положениях обуславливает и более слабую температурную зависимость диэлектрической проницаемости по сравнению с монокристаллом-прототипом, когда подвижность ионов лития (и обусловленная их движением диэлектрическая проницаемость) существенно зависит от температуры.

Расширение температурного диапазона двулучепреломления при снижении диэлектрических потерь и низком температурном коэффициенте диэлектрической проницаемости обеспечивается образованием низкосимметричной структуры не за счет замораживания при определенной температуре (T_c) ионов, как в случае монокристалла-прототипа, а за счет синтеза нового соединения, имеющего низкую симметрию (и, следовательно, анизотропные физические свойства) при кристаллизации. Элементами структуры здесь являются ис-

трехшапочные призмы, образованные из ионов кислорода, окружающих соответственно ионы Ta^{5+} , K^+ и Li^+ . Таким образом, за счет образования новых связей ионов K^+ и Li^+ с ионами O^{2-} возникла возможность расширения температурного диапазона двулучепреломления (в монокристалл-прототипе образуются лишь танталовые октаэдры и калиевые или литиевые додекаэдры).

Упрощение предлагаемого монокристалла в применении обусловлено ликвидацией операций, необходимых при использовании хладагентов, таких, как поиск течей и др.

При использовании монокристалла исключается производство хладагентов и криогенное оборудование, в том числе оптические криостаты, изготовление которых особенно сложно, так как возникают часто течи в соединении металл-стекло.

Таким образом, предлагаемый монокристалл позволяет создать модулятор света, работающий как при низких температурах, так и при температурах выше комнатной без использования вторичного оборудования и необходимых для его применения веществ.

Двулучепреломление проявляется при исследовании монокристалла с помощью поляризационного микроскопа при $T=77\text{K}$ и при $T=300\text{K}$. Прямое измерение показателей преломления по отклонению обыкновенного и необыкновенного лучей света лазера ЛГ-38 показывает, что $\Delta n=0,02$ (причем $n_o=2,2$). Преломляющий угол призмы составляет 20° .

Измерение с помощью моста переменного тока Е 7-8 на частоте 1 кГц температурной зависимости диэлектрической проницаемости и $\text{tg}\delta$ показало, что диэлектрические потери нового соединения малы. Так, при $T=300\text{K}$ $\text{tg}\delta < 10^{-3}$ и даже в области фазового перехода при $T=77\text{K}$ $\text{tg}\delta \approx 10^{-2}$, а температурный коэффициент диэлектрической проницаемости $\text{TK}\epsilon \approx 10^{-3} \text{ град}^{-1}$.

Другие составы в пределах предлагаемого соотношения ингредиентов в шихте показывают близкие к измеренным характеристики, но прозрачность кристаллов ухудшается, что уменьшает интенсивность проходящего света (на границах указанных пределов интенсивность проходящего света падает на 25%).

Предлагаемая шихта монокристалла для электрооптического модулятора, сохраняя возможность работы при низких температурах, обладает следующими технико-экономическими преимуществами.

5

1693134

6

Упрощается применение, так как отпадают операции, связанные с подготовкой к работе с криогенными жидкостями, исключается необходимость производства хладагентов для использования монокристалла, а также исключается криогенное оборудование, в том числе оптические криостаты, изготовление которых особенно сложно.

Новое соединения может найти широкое применение в ювелирной промышленности, где будет использоваться возможность получать различные цвета и оттенки монокристаллов с помощью легирования, а также, увеличив коэффициент преломления различными добавками, добиться полного внутреннего отражения — кристаллы будут сверкать.

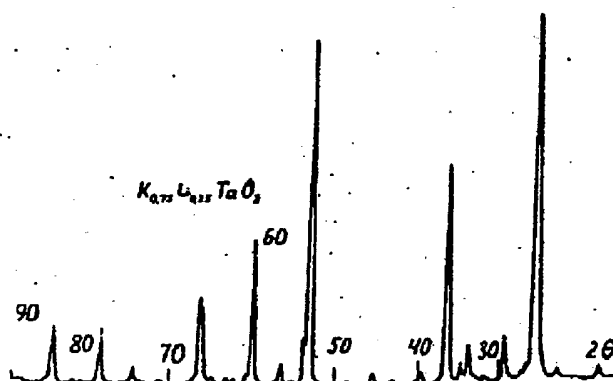
Формула изобретения

1. Монокристаллический материал на основе танталата калия — лития для электрооптических модуляторов, отличающийся тем, что, с целью расширения температурного диапазона двулучепреломления при снижении диэлектрических потерь и низком температурном коэффициенте диэ-

лектрической проницаемости, материал имеет тетрагональную структуру и содержит компоненты в соотношении, соответствующем формуле $K_{0,5-0,73}Li_{0,27-0,5}TaO_3$.

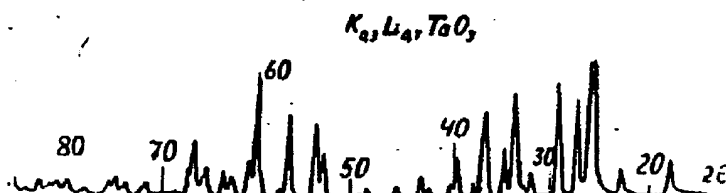
2. Способ получения монокристаллического материала на основе танталата калия-лития, включающий нагрев и плавление шихты, содержащей исходные компоненты, охлаждение расплава и вытягивание из него монокристалла на вращающуюся затравку, отличающийся тем, что, с целью расширения температурного диапазона двулучепреломления при снижении диэлектрических потерь и низком температурном коэффициенте диэлектрической проницаемости, используют шихту, содержащую карбонат калия, карбонат лития и пятиокись тантала при следующем их соотношении, мас. %:

Карбонат калия	
K_2CO_3	18,0—22,8
Карбонат лития	
Li_2CO_3	4,5—66,9
Пятиокись тантала	
Ta_2O_5	72,3—75,5

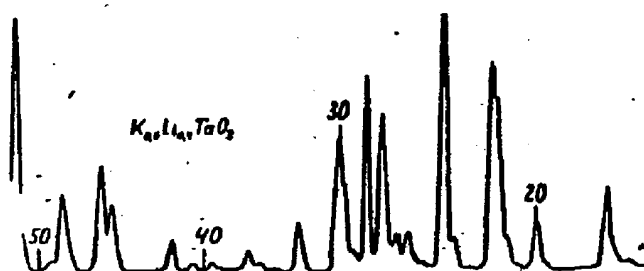


Фиг.1

1693134



Фиг. 2



Фиг. 3

Редактор Н. Яцол

Составитель В. Безбородова
Техред М.Моргентал

Корректор О. Ципле

Заказ 4055

Тираж

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул.Гагарина, 101

THE USE OF FERROELECTRIC MATERIAL FOR INCREASING THE SENSITIVITY OF EPR SPECTROMETERS*

I.N. GELFMAN[†], I.S. GOLOVINA[‡], V.I. KOFMAN[§] and E.R. ZUSMANOV[¶]

[¶]*Institute of Physics of Semiconductors of NASU, pr. Nauki 45, 253028 Kiev, Ukraine and
 Northwestern University, Evanston, IL, 60208, USA*

(Received March 15, 1999)

To increase the sensitivity of the EPR spectrometers, the use of ferroelectric material (considered as additional resonator) is proposed. This new technique is examined on CW EPR spectrometer RE-1307 and on home-built Pulse EPR spectrometer, both at X-band. When ferroelectric resonator made from KTaO₃ is used, signal-to-noise ratio in CW experiments is increased by factor of 10, while in electron spin echo experiment the incident power may be reduced by factor of 50 to obtain the same power on the sample. Frequency values are calculated for rectangular and cylindrical ferroelectric resonators.

Keywords: ferroelectric resonator; CW EPR; Pulse EPR; sensitivity

INTRODUCTION

Electron Paramagnetic Resonance (EPR) is widely applied in physics, chemistry, medicine and biology. Earlier EPR was used mostly to study samples doped with paramagnetic ions to optimise EPR measurements. Since dopant impurities effect on physical properties of substances, it is more significant to study normally pure samples. Therefore it becomes extremely important to increase the sensitivity of EPR spectrometers. It is most significant for studying natural materials with low concentration of paramagnetic centers.

One of the simplest techniques of increasing signal-to-noise (S/N) ratio is to place the dielectric material inside the resonator. Thus when a quartz plate is inserted nearby the sample, the S/N ratio is increased 4.5 times.¹ The effect of a

* Originally presented at ISRR-II Conference in Dubna, Russia, June 1998.
 † Correspondence Author.

dielectric liquid around the sample (inside the resonator) on continuous wave (CW) EPR signal and on electron spin echo (ESE) signal in Pulse EPR was investigated in². Authors² have also determined the correlation between EPR signal intensity and the microwave (MW) field H_1 on the sample. Thus amplitude of the signal is proportional to H_1^2 when a change in H_1 depends on sample position inside the resonator.

Increasing an EPR signal intensity can also be obtained by using dielectric³ ferroelectric material as a microwave resonator. For instance, rutile (TiO₂) rectangular resonator has been used to increase Fe³⁺ EPR spectrum.⁴ A detailed explanation of the characteristics of the rutile resonator was published in⁵. Calculations for cylindrical resonator made from SrTiO₃ were performed in⁶. Dielectric resonators fabricated from TiO₂ and SrTiO₃ (these materials have anisotropic permittivity) were used only for increasing the EPR signal intensities of paramagnetic centres inside themselves.

In the present paper the influence of ferroelectric object (resonator) into standard cavity on CW EPR signal and on Pulse EPR echo intensities has been studied. Note that our resonating structure enables to record and investigate any material.

EFFECT OF THE FERROELECTRIC RESONATOR ON ESE SIGNAL

In Pulse EPR the increase of the power gain is not less important than that of the sensitivity. To run HSB experiments the MW amplifiers would be applied, since the $\pi/2$ and π pulses are frequently required to be nonselective, i.e. very short, approximately a few nanoseconds. Since the tilt of magnetisation (π or $\pi/2$) is defined by the multiplication of the power and pulse length, obtaining the high power on the sample becomes very important. Nonselective pulses are very important for instance in 2 Dimensional Hyperfine Sublevel CORrelation Experiment, where "additional" π pulse must be highly nonselective. As it is proposed in the present paper, a ferroelectric material can be used instead of MW amplifier or for additional sequential amplification.

Measurements were carried out on home-built X-band Pulse spectrometer with solid-state preamplifier (100 mW) and TWT amplifier (1 kW) at T=50 K. The standard resonator used was of loop-gap type. The triangular prism resonator was inserted inside loop-gap resonator. The prism was made from the potassium tantalate plates. Inside this prism the quartz test-tube with coil was inserted.

The power was attenuated by 14 dB in order to avoid saturation while no resonator inside the cavity. The same power inside the cavity was achieved at attenuation 31 dB when the resonator was inside the cavity.

INCREASING SENSITIVITY OF EPR SPECTROMETERS

This difference in attenuation corresponds to the reduction of the power in the cavity by 50 times. It can be understood from the following description. When P_0 is the power at no attenuation and P_n is the power at attenuation n times, then:

$$n = 10 \lg(P_0/P_n)$$

and for the cases: resonator is inside the cavity or no resonator in the cavity expression can be rewritten as:

$$z_{n1} = 10 \lg(P_0/P_{KTaO_3}), \text{ i.e. } 10^{z_{n1}} = P_0/P_{KTaO_3},$$

and

$$z_{14} = 10 \lg(P_0/P_{\text{no resonator}}), \text{ i.e. } 10^{z_{14}} = P_0/P_{\text{no resonator}}$$

The $10^{z_{14}}/10^{z_{n1}} = 50$ ratio shows that while resonator is inside the cavity power must be reduced by 50 times to receive the same power as when no resonator.

EFFECT OF THE FERROELECTRIC RESONATOR ON CW EPR SIGNAL

Measurements were performed on EPR spectrometer RE-1307 with 100 modulation at X-band ($\nu=9124$ MHz) in the temperature range of 170 – 320

Ferroelectric resonator was placed in the middle of the cylindrical cavity. A ferroelectric used was orthogonal tetrahedron with dimensions $2.75 \times 3.5 \times 4.6$ mm³ made from potassium tantalate (KTaO₃) single crystal. Crystal is an incipient ferroelectric which remains essentially paraelectric cubic to at least 4.2 K. Potassium tantalate was chosen due to its unique property: its dielectric losses are decreasing as its dielectric susceptibility increases while usually dielectric losses are increasing with the increasing of the dielectric susceptibility. A bore with a diameter of 1.8 mm was drilled in the middle of 2.75×3.5 mm² side of the prism. DPPH in quartz test-tube of 1 mm diameter inserted (Fig. 1) inside this bore. At room temperature the presence of the resonator into the cavity increases S/N ratio 10 times, while no changes in noise level were observed.

Increasing an EPR signal intensity when resonator is inside the cavity has a nonmonotonic temperature dependence (Fig. 2). Thus there are two obvious peaks.

Resonance magnetic field was changed as temperature varies not smoothly by jumps (see dashed lines on Fig. 2). The quality of the cavity (Q) was characterized.

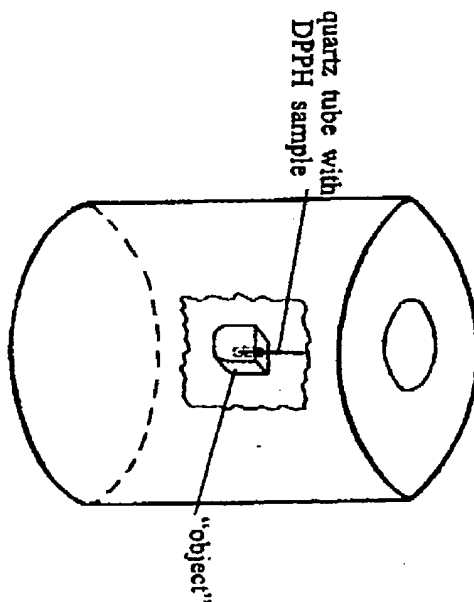


FIGURE 1 Location of ferroelectric object and DPPH sample inside MW cavity

too. The collapse of Q correlates with the temperature dependencies of the resonance magnetic field and that of the amplitude of the EPR signal.

When DPPH was outside the resonator but nearby, the signal was increased.

The second type of the resonator was triangular prism designed from thin orthogonal plates ($0.5 \times 1.8 \times 4.0$ mm³) made from KTaO₃ single crystal. EPR signal was increased 3 times when DPPH was inserted into that prism, while temperature dependence was observed.

Another type of resonator was quartz cylinder with diameter of 10 mm, height of 15 mm. It had the bore along symmetry axes with diameter of 1.8 mm and depth of 10 mm. When DPPH was placed inside this cylinder, the signal increased 2 times at room temperature.

INTERPRETATION OF THE RESULTS OBTAINED IN CW EPR EXPERIMENTS

The method of estimation of EPR signal improvement and the resonance frequency value for the rectangular shaped resonator with the bore for the sample proposed below.

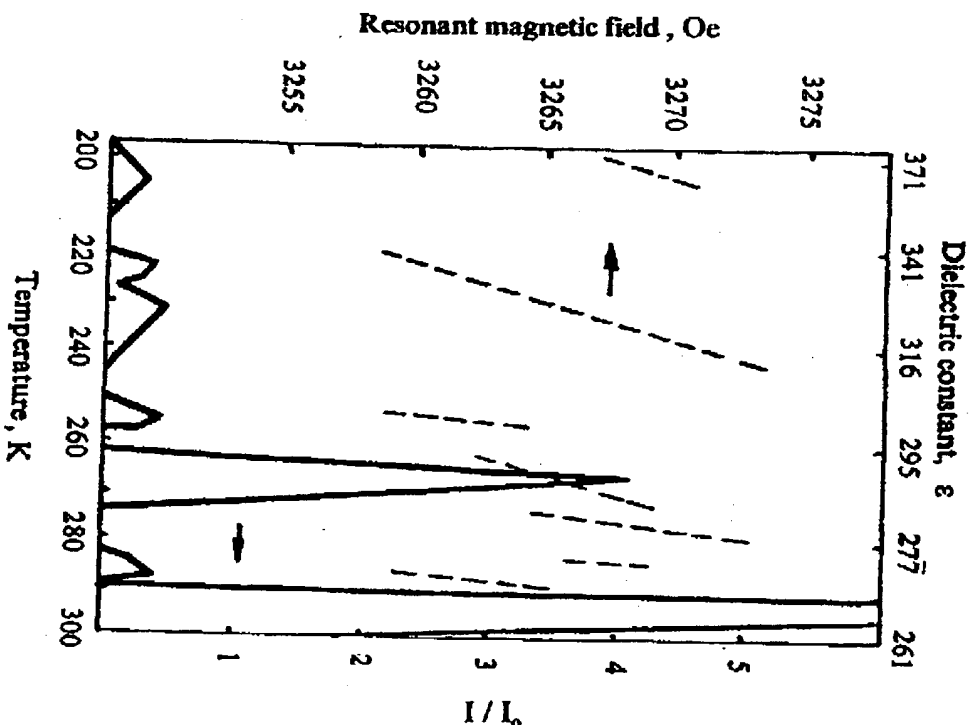


FIGURE 2 The gain ($1/I_0$ - solid line) and resonance magnetic field (H_{res} - dashed line) versus temperature and dielectric constant.

Since the bore inside the resonator complicates calculations, the method equivalent calculation is developed here. This method means that the resonance frequency of a model resonator (without bore) is equal to the resonance frequency of the resonator with the bore. We describe the resonator with no bore called "model resonator" as follows. Let a rectangular resonator with bore dimensions: A is the length, B is the width, L is the height, r is the bore

radius. Then the volume of the bore $V = \pi r^2 L$. Now we approximate the bore orthogonal parallelepiped of the same volume $V = d^3 L$, where d is its side. After subtracting d from the dimensions of the resonator with bore, obtain: $A = A - d$, $B = B - d$, $L = L$; A , B , L are, respectively, the length, the width and the height of rectangular model resonator. Also we will consider a cylindrical shaped model resonators, assuming that the dimensions of cylindrical resonator $L = L$, $D = (A + B)/2$.

Numerical values of the dimensions are presented in Table I. Below we compare the theoretically obtained values of resonance frequencies of model resonators.

EFFECT OF RECTANGULAR RESONATOR ON CW EPR SIGNAL

Here we calculate the resonance frequency of rectangular model resonator from single-crystal potassium tantalate.

TABLE I Effect of ferroelectric resonator on S/N ratio

Resonator	Method	Length	Width	Height	Diameter	δ
Real object	Model	2.75	3.5	4.6	1.8 (bore)	-
	Calculated	1.15	1.9	4.6	-	-
Cylindrical	Model	1.2	1.95	4.6	-	0.8775
	Calculated	-	-	4.6	1.525	-
All dimensions are presented in mm.						
a. A is the gain in S/N ratio in the presence of ferroelectric resonator into cavity.						

While such type of resonator is inside the cavity, the resonance frequency be calculated from the expressions⁹:

$$f = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} c / (2\pi \epsilon^{1/2}),$$

$$\beta_x \tan(L\beta_x/2) = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \beta_x \beta_z,$$

where $\beta_x = \pi r/A$, $\beta_y = \pi r/B$, $\beta_z = \pi r/L$, $\beta_0 = 2\pi r/c$; A , B , L are the above length and height of the resonator, respectively; $m=n=1$ are the whole number corresponding to the standing wave H_{111} ; δ is the part of the half-length inside the resonator along its height; c is the light velocity, dielectric constant defined as $\epsilon' = 45 + 64000/(T - T_c)$, $T_c = 4$ K.⁹

The calculations showed that the best agreement in the frequency can be achieved at dimensions $1.2 \times 1.958 \times 4.6$ mm³ and $\delta = 0.8775$. Namely at these dimensions the improvement of EPR signal is maximum.

EFFECT OF THE CYLINDRICAL RESONATOR ON CW EPR SIGNAL

When a cylindrical resonator is placed inside the cavity, the resonance frequency can be calculated from the expressions¹⁰:

$$f = (\beta^2 + \beta_a^2)^{1/2} c / (2\pi \epsilon^{1/2})$$

$$\beta_a \operatorname{tg}(L\beta_a/2) = (\beta^2 - \beta_0^2)^{1/2}, \quad (5)$$

where $\beta = 2B_{\text{mr}}/D$, $\beta_0 = \pi\delta/L$, $\beta_0 = 2\pi f/c$, B_{mr} — mth root of Bessel equation, n is the order of Bessel function. In our case $m=1$, $n=0$. D is a resonator diameter, L is a height of resonator, δ is a factor of wave attenuation outside the cavity, c is the light velocity.

Calculations showed that the coincidence in the frequency can be achieved at $D=1.52$ mm and $\delta=0.88$. The height of the resonator remains the same: $L=4.6$ mm.

CONCLUSION

Ferroelectric resonators designed in this work increased signal-to-noise ratio 10 times at room temperature for rectangular resonator and 3 times for triangular-prism one in CW EPR experiments and enable to reduce MW power by factor of 50 in ESE experiment at 50 K.

The proposed resonator has some advantages compared to the previous ferroelectric resonators: 1) we insert the investigated sample into this resonator; therefore, not only ferroelectric but any material can be monitored and studied; 2) it has isotropic dielectric constant; 3) it has low dielectric losses; 4) the gain in S/N ratio can be easily checked experimentally, since we can perform the experiments with and without a resonator. Besides, ferroelectric resonator has much smaller dimensions in comparison with dielectric one.

Acknowledgements

The authors would like to thank S.S. Eaton and G.R. Eaton for stimulation of this work, D. Goldfarb for interest and support. This work was partially supported by Ukrainian Foundation for Basic Research (Project No. 2.4/516).

References


1. P. Hevig, *Acta physica Fennica*, 10, no. 1, 115 (1959).
2. M. Siedl, G.A. Rinead, S.S. Eaton and G.R. Eaton, *J. Magn. Reson. Series A* 118, 173 (1996).
3. R. Blich, *Braker Report*, No. 1, 1986, 45 (1986).
4. D.L. Karter and A. Oleaya, *Phys. Rev.*, 118, No. 6, 1485 (1960).
5. A. Oleaya and L.F. Barash, *Proc. IRE* 50, 2081 (1962).
6. H.Y. Yee, *IEEE Trans. MTT*, 13, 256 (1965).
7. H. Wemple, *Phys. Rev.*, 137, A1575 (1965).
8. I.M. Buzin, I.V. Ivanov, N.N. Moiseev and V.F. Chuprakov, *Fiz. Tz. Tela*, 22, No. 7, 2057 (1980).
9. M.E. Lichenko, *Dielectric resonators* (Moskva, Radio i Svyaz, 1989).
10. M.E. Lichenko and E.V. Kudimov, *Ferrite and dielectric MW resonators* (Kyiv University Press, Kyiv, 1973).

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICANT(S): Geifman et al
SERIAL NO.: 10/605,251
FILING DATE: September 18, 2003
TITLE: Ferroelectric Single Crystal Resonator And Methods For
Preparation And Use Thereof

CERTIFICATE OF TRANSMISSION/ MAILING UNDER 37 C.F.R. 1.8

I hereby certify that this correspondence, and any document(s) referred to as enclosed herein, is/are being facsimile transmitted to the USPTO or deposited with the United States Postal Service as first class mail, postage prepaid, in an envelope addressed to the Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on this 12 day of April 2004.


Leonid Khodor

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450,
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is/are:

1. Transmittal Form;
2. Copy of IDS Citation "Inventor Certificate SU 1693134A1" – 4 pages.
3. Copy of IDS Citation "I.N. Geifman, I.S. Golovina, V.I. Kofman and E.R.Zusmanov "The Use of Ferroelectric Material for Increasing the Sensitivity of EPR Spectrometers", *Ferroelectrics*, 1999, Vol. 234 (1-4), pp. 81-88" – 4 pages.